

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

J1017 U.S. PRO
09/842161
04/26/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2000年 4月 27日

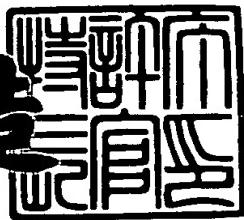
出願番号
Application Number: 特願2000-128176

出願人
Applicant(s): 花王株式会社

2001年 4月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3026914

【書類名】 特許願
【整理番号】 P02011204
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 A61K 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会社研究所内
【氏名】 岩井 秀隆

【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会社研究所内
【氏名】 佐野 友彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会社研究所内
【氏名】 岡田 透

【特許出願人】

【識別番号】 000000918
【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

【識別番号】 100068700

【弁理士】

【氏名又は名称】 有賀 三幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100077562

【弁理士】

【氏名又は名称】 高野 登志雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100096736

【弁理士】

【氏名又は名称】 中嶋 俊夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100101317

【弁理士】

【氏名又は名称】 的場 ひろみ

【選任した代理人】

【識別番号】 100111028

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 博人

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011752

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 乳化化粧料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 親水性界面活性剤と(B) 油性成分とを含有し、それらの重量比が成分(A)1に対して成分(B)10以上であって、油滴の平均粒径が0.01~0.2μmである乳化化粧料。

【請求項2】 成分(A)、成分(B)及び(C)水の混合物に、最大剪断速度が 10000 s^{-1} 以上に相当する剪断力を与えることにより製造された請求項1記載の乳化化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、油性成分を多量配合でき、広い温度範囲で安定な乳化系を与え、透明性の高い乳化化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】

乳化系の化粧料において油性成分を透明に配合するには、界面活性剤のミセル内に油性成分を可溶化する方法がある。しかしながら、可溶化される油性成分の量は極わずかであって、油性成分の機能を充分に發揮させたり、肌感触を向上させたりする効果は充分でない。

【0003】

一方、液晶乳化、D相乳化、転相乳化等界面活性剤の界面化学的性質を利用したマイクロエマルションも知られているが、これらの製造法でも、透明に配合できる油性成分の量には限度がある(特開昭63-126542号公報等)。また使用できる界面活性剤の種類も限られ、更には併用する油性成分の種類によっては、界面活性剤の界面化学的性質が失われてしまう場合があり、制約が多い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、広い温度範囲で油性成分を多量にかつ安定に配合することが

でき、しっとり感・油性感等の感触や、油性成分の効果を有効に発揮させ、透明性の高い乳化化粧料を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、親水性界面活性剤、油性成分及び水を、強力な剪断力を有する乳化機を用いて乳化することによって、多量の油性成分を広い温度範囲にわたって安定に分散した乳化化粧料が得られることを見出した。

【0006】

本発明は、(A) 親水性界面活性剤と(B) 油性成分とを含有し、それらの重量比が成分(A)1に対して成分(B)が10以上であって、油滴の平均粒径が0.01~0.2μmである乳化化粧料を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明で使用する界面活性剤は親水性界面活性剤であり、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤及びHLB 9以上の非イオン性界面活性剤から選ばれ、疎水基として、炭素数10~24、好ましくは12~18のアルキル基又はアルケニル基を有するものが好ましい。本発明において、親水性とは、界面活性剤、油、水を混合したとき、水中油型(O/W)乳化物を作り得る界面活性剤をいう。

【0008】

陰イオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸カリウム等の高級脂肪酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム等のアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン(以下、POEという)ラウリル硫酸トリエタノールアミン等のアルキルエーテル硫酸エステル塩、ラウロイルサルコシンナトリウム等のN-アシルサルコシン酸、N-ミリストイル-N-メチルタウリンナトリウム等の高級脂肪酸アミドスルホン酸塩、POEオレイルエーテルリン酸ナトリウム、POEステアリルエーテルリン酸ナトリウム等のリン酸エステル塩、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸塩、リニアドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、リニアドデシルベ

・ ンゼンスルホン酸トリエタノールアミン等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、N-ラウロイルグルタミン酸モノナトリウム、N-ステアロイルグルタミン酸ジナトリウム、N-ミリストイル-L-グルタミン酸モノナトリウム等のN-アシルグルタミン酸塩等が挙げられる。

【0009】

陽イオン性界面活性剤としては、例えば、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム等のアルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、トリアルキルメチルアンモニウム塩、アルキルアミン塩等が挙げられる。

【0010】

両性界面活性剤としては、例えば、2-ウンデシル-N, N-(ヒドロキシエチルカルボキシメチル)-2-イミダゾリンナトリウム、2-ココイル-2-イミダゾリニウムヒドロキサイド-1-カルボキシエチロキシ2ナトリウム塩等のイミダゾリン系両性界面活性剤、2-ヘプタデシル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルベタイン、アミドベタイン、スルホベタイン等のベタイン系両性界面活性剤、N-ラウリルグリシン、N-ラウリルβ-アラニン、N-ステアリルβ-アラニン等のアミノ酸型両性界面活性剤等が挙げられる。

【0011】

非イオン性界面活性剤は、安定な乳化系を与るために、HLB 9以上、特にHLB 10~17、さらにHLB 12~17のものが好ましい。ここに、HLBとは親水性-親油性のバランス(Hydrophilic-Lyophilic Balance)を示す指標であり、小田・寺村らによる次式により定義される。

【0012】

【数1】

$$HLB = \frac{\Sigma \text{無機性値}}{\Sigma \text{有機性値}} \times 10$$

【0013】

このような非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、高級脂肪酸ショ糖エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリンアルキルエーテル、アルキルグルコシド系界面活性剤等が挙げられる。

【0014】

親水性界面活性剤のうち、N-ステアロイルアルギニンモノナトリウム、N-ステアロイル-L-グルタミン酸モノナトリウム、N-ミリストイル-N-メチルタウリンナトリウム、N-ステアロイル-N-メチルタウリンナトリウム、オレイン酸トリエタノールアミン塩、ポリオキシエチレン(4)ラウリルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(6)トリデシルエーテル酢酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(30)セチルエーテル、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、臭化セチルトリメチルアンモニウムが好ましい。

これらの親水性界面活性剤は2種以上併用してもよい。特に、バブルプレッシャー法で評価される、25°C、100 msecでの動的表面張力（協和界面科学社製、自動動的表面張力計B P-D 3型で測定）が55 mN/m以下であるような界面活性剤が好ましい。

【0015】

本発明の乳化化粧料中に、親水性界面活性剤は0.01~8重量%（以下、単に%と記載する）、好ましくは0.1~6%含有するのがよい。

【0016】

本発明で使用する油性成分は、常温で液体であり、20°Cの水と混合した場合に2相分離を生ずるもので、皮膚、毛髪に柔軟性、滑沢性を与え、皮膜を形成して外部からの侵入及び水分蒸散を抑制する等々の効果を有する成分である。

【0017】

油性成分としては、流動パラフィン、スクワラン、n-オクタン、n-ヘプタ

ン、シクロヘキサン等の炭化水素油；ジオクチルエーテル、エチレングリコールモノラウリルエーテル、エチレングリコールジオクチルエーテル、グリセロールモノオレイルエーテル等のエーテル油；ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸イソプロピル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバチン酸ジイソプロピル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、トリカプロイン等のエステル油；イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール等の飽和高級アルコール；オレイルアルコール、ラノリンアルコール等の不飽和高級アルコール；エイコセン酸、イソミリスチン酸、カプリン酸等の高級脂肪酸；ラウロイルラウリルアミン、ラウリン酸ブチルアミド等の高級脂肪酸アミド；オリーブ油、大豆油、綿実油等の油脂；ジメチルポリシロキサン、環状ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、アミノ変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、カルボキシ変性シリコーン、アルコール変性シリコーン、アルキル変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、フッ素変性シリコーン等のシリコーン油；パーカルオロアルキルエチルリン酸、パーカルオロアルキルポリオキシエチレンリン酸、パーカルオロポリエーテル、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系油等が挙げられる。

【0018】

特に流動パラフィン、スクワラン、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、エチレングリコールモノラウリルエーテル、パーカルオロポリエーテル、ジメチルポリシロキサンが好ましい。これらの油性成分は2種以上を組み合わせて用いてもよい。特に、25℃での表面張力（協和界面科学社製CBVP-A3型で測定）が29mN/m以下となるものが好ましい。

【0019】

本発明の乳化化粧料中に、油性成分は、0.1～80%、特に1～70%含有するのが好ましい。

【0020】

更に、油性成分は25℃で固体又はペースト状の脂肪族化合物であり、脂肪族アルコール、脂肪酸、脂肪族アミド誘導体及び脂肪族アミン誘導体から選ばれる

・ ものと組み合わせて使用してもよい。そのうち、脂肪族アルコールとしては、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セタノール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等、炭素数12～24の飽和脂肪族アルコールが好ましい。また、脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸等、炭素数12～24の飽和脂肪酸が好ましい。脂肪族アミド誘導体としては、タイプI～タイプVIの天然セラミド、N-(2-ヒドロキシ-3-ヘキサデシロキシプロピル)-N-2-ヒドロキシエチルヘキサデカナミド、N-(2-ヒドロキシ-3-ヘキサデシロキシプロピル)-N-2-ヒドロキシエチルデカナミド等のセラミド類等が好ましい。脂肪族アミン誘導体としては、スフィンゴシン、ジヒドロスフィンゴシン、フィトスフィンゴシン、デヒドロスフィンゴシン、デヒドロフィトスフィンゴシン、スフィンガジエニン及びこれらのN-メチル体又はN-, N-ジメチル体等のスフィンゴシン類、1-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-3-イソステアリルオキシ-2-プロパノール等が好ましい。これらのうち、特にステアリン酸、パルミチン酸、セラミド類、スフィンゴシン類との組み合わせが好ましい。これらの成分は、上記成分(B)との重量比が成分(B)1に対して0.01～0.5の範囲で用いるのが好ましい。

【0021】

本発明の乳化化粧料は、親水性界面活性剤、油性成分等の油相及び水相を混合して製造される。この際成分(A)親水性界面活性剤と成分(B)油性成分の重量比が成分(A)1に対して成分(B)10以上であって、好ましくは成分(A)1に対して成分(B)10～38となるのがよい。なお、親水性界面活性剤、油性成分を2種以上使用する場合は各合計量で計算する。

【0022】

本発明の乳化化粧料中に、水相は15～99.85%、特に25～98.9%配合するのが好ましい。

【0023】

本発明の乳化化粧料は、親水性界面活性剤、油性成分及び水の混合物を高剪断力で平均粒径0.01～0.2μm、好ましくは0.03～0.1μmの大きさに乳化することにより製造される。

ここで平均粒径は、レーザー回折／散乱法にて測定される値をいう。

【0024】

このような微細な油滴の乳化系を得るために、高剪断力による乳化は、最大剪断力が 10000 s^{-1} 以上、例えば $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8\text{ s}^{-1}$ に相当する剪断力が得られる乳化機で行うのがよい。

このような高剪断力は、既存の高圧乳化機例えば、フィルミックス（特殊機化社製）、クレアミックス（エムテクニック社製）、マイクロフルイダイザー（みずほ工業社製）、D E B E E 2 0 0 0 (B. E. E. インターナショナル社製) 等により得ることがきる。

【0025】

例えば、噴射圧力を $300 \sim 3000\text{ kg/cm}^2$ 、温度を $5 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲に設定することによって、所望のマイクロエマルションを得ることができる。ただし、上記の圧力・温度等の運転条件は装置の仕様により異なるものであって、特に限定されるものではない。

また、通常の乳化方法で得た予備エマルションに同様の高剪断力処理を施すことにより、より効率的に所望の乳化系を得ることもできる。また、必要に応じて、この高剪断力処理を繰り返し行なってもよい。

更に、油性成分の濃度の高いマイクロエマルションを製造した上で、水又は水性媒体で希釈し、所望の濃度のマイクロエマルションを得ることもできる。

【0026】

本発明の乳化化粧料には、水相の表面張力を下げる点で水溶性アルコール類を含有させてもよい。水溶性アルコール類としてはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、マンニトール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール（分子量 $400 \sim 20000$ ）、ソルビタン、ソルビトール、マルトース、マルトトリオース、ヒアルロン酸ナトリウム等が挙げられる。

本発明の乳化化粧料中に、これらアルコール類は $0.2 \sim 66\%$ 、好ましくは $1 \sim 33\%$ 含有するのがよい。

【0027】

その他、キレート剤、pH調整剤、防腐剤、増粘剤、薬効成分、植物成分等の水溶性又は油溶性の成分を適宜配合できる。

【0028】

得られる化粧料は、安定なマイクロエマルションを形成しているため、外観が高い透明性を呈する。ここで透明性とは紫外可視吸光光度計により評価でき、波長550nmの光の透過率が60%以上であることを目安とできる。

【0029】

本発明の乳化化粧料は、ヘアーリキッド、ヘアムース、シャンプー、リンス等の毛髪化粧料；アフターシェーブローション等のひげそり用化粧料；ボディローション、フェイスローション、化粧水、美容液、浴剤等の皮膚化粧料、ボディシャンプー等として使用することができる。個々の用途に応じて適宜配合される成分は上記マイクロエマルションを得た後、配合してもよいし、高速剪断処理の前に予め含有させておくこともできる。

【0030】

【実施例】

実施例1～6

表1に記載の水以外の成分を80℃にて予め加熱混合して溶解した相に、プロペラ攪拌下で80℃の水を加え予備乳化を行った。25℃まで冷却した後、高压乳化機（D E B E E 2 0 0 0 （B. E. E. インターナショナル社製）を使用して剪断速度 $1\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ s^{-1}$ で10回通液して乳化化粧料を製造した。なお比較例は、上記予備乳化物を、室温まで冷却した後、同じ高压乳化機で剪断速度 $5\ 0\ 0\ s^{-1}$ で10回通液して製造した。

【0031】

表1に製造した乳化化粧料の外観、平均粒径及び経時安定性を示す。

なお、外観は紫外可視吸光光度計（島津製作所製：UV-160）を使用して、1cmセル中で波長550nmでの光透過率を測定することにより評価した。平均粒径は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定機（堀場製作所製：HORIBA-500）にて測定した。経時安定性は-5℃、25℃、40℃の各温度で1ヶ月

・ 保存後の変化を観察した。

【0032】

【表1】

	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
N-ステアロイルアルギニンモノナトリウム	0.5	1.0					0.5	0.4	
N-ミリストイル-N-メチルタウリンナトリウム		0.5	0.5	1.0			0.6	0.5	
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム				0.5					
セタノール	0.67	0.36	0.30	0.36	0.67	0.67	0.67	0.50	0.30
ステアリルアルコール	0.53	0.24	0.20	0.24	0.53	0.53	0.53	0.40	0.20
メチルポリシロキサン	5.1	10.0			4.0		5.1	4.0	
スクワラン		5.0		6.0			6.0	5.0	
ミリスチン酸イソプロピル			5.0		5.0				
グリセリン	3.6	10.0	4.2	4.2	4.2	6.0	3.6	10.0	4.2
ジプロピレンゲリコール		2.0		2.0	2.0	3.0	2.0	2.0	
精製水	82.6	74	89.8	87.7	72.9	84.3	82.6	74	89.8
エタノール	5.0	2.4			8.7		5.0	2.4	
外観			透明	透明	透明	透明	白濁	白濁	
平均粒径 (μm)	0.09	0.12	0.07	0.08	0.13	0.06	0.35	1.50	0.60
光透過率 (%)	(製造直後)		87.8	83.2	92.2	88.0	80.7	90.1	32.2
	(-5°C, 1カ月後)		87.2	81.2	91.7	85.4	77.7	86.3	*
	(25°C, 1カ月後)		87.5	84.8	90.7	88.1	78.1	89.1	*
	(40°C, 1カ月後)		83.3	80.7	89.9	83.1	75.7	88.0	*

*二相分離

【0033】

表1に示す様に、本発明の実施例1～6はいずれも透明性の高いエマルション

を与え、各温度で1ヶ月保存後もその外観を安定に保っていた。

【0034】

実施例7～10

実施例1と同様にして、表2に示す处方により乳化化粧料を製造した。いづれも高い透明性を示し、これらの外観は-5℃、25℃、40℃において6ヶ月以上安定であった。

【0035】

【表2】

	実施例				
	7	8	9	10	
N-ステアロイルアルギニンモノナトリウム	0.3				
N-ミリスチル-N-メチルタウリンナトリウム	0.5	0.5			
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム			0.5		
セタノール	0.18	0.30	0.12	0.12	
ステアリルアルコール	0.12	0.20	0.08	0.08	
メチルポリシロキサン	3.0	5.0			
スクワラン		5.0			
ミリスチン酸イソプロピル			5.0		
グリセリン	2.5	4.0	4.2	3.0	
ジプロピレングリコール	2.0	1.5			
精製水	88.9	86.1	90.1	89.3	
エタノール	3.0	2.4			
平均粒径(μm)	0.09	0.12	0.07	0.08	
光透過率(%) (製造直後)	92.5	90.5	79.2	75.3	

【0036】

実施例11～14

表3の組成のうち、水以外の成分を混合して80℃に加熱溶解した相に、予め

80°Cに加熱した水をプロペラ攪拌下で添加混合し、予備乳化を行なう。25°Cまで放冷したのち、マイクロフルイダイザーM-140K(みずほ工業製)にて剪断速度 1000000 s^{-1} で3回通液して乳化化粧料を製造した。
実施例11~14の乳化化粧料は、表3に示すようにいずれも透明性が高く、経時安定性も優れていた。

【0037】

【表3】

	実施例			
	11	12	13	14
N-ステアロイルアルギニンモノナトリウム	1.2	2.0	—	1.6
ポリオキシエチレン(30)セチルエーテル	—	—	1.6	—
グリセリン	14.1	12.3	14.1	14.1
1,3-ブタンジオール	—	5.0	—	—
セラミド類*	5.0	6.0	5.0	5.0
メチルポリシロキサン	19.2	20.4	16.0	—
バーフルオロポリエーテル**	—	—	—	16.0
精製水	52.8	46.6	49.3	50.3
エタノール	7.7	7.7	14.0	13.0
外観	透明	透明	透明	透明
平均粒径(μm)	0.09	0.08	0.09	0.07
光透過率(製造直後)%	80.2	85.7	78.3	84.2
(-5°C, 1ヶ月後)	77.2	81.4	74.7	76.3
(25°C, 1ヶ月後)	77.0	85.4	78.7	89.1
(40°C, 1ヶ月後)	76.3	84.7	80.7	88.0

*:セラミド類; N-(2-ヒドロキシ-3-ヘキサデシロキシプロピル)-N-2-

ヒドロキシエチルヘキサデカナミド
**:FOMBLIN HC/04(アウシモント社製)

【0038】

実施例15 洗浄剤	(%)
流動パラフィン	40.0
香料	適量
防腐剤	適量
オレイン酸トリエタノールアミン塩	3.8
グリセリン	5.0
水	50.2

【0039】

実施例16 美容液	(%)
メチルポリシロキサン(mm^2/s)	10.0
香料	適量
防腐剤	適量
N-ミリストイル-N-メチルタウリンナトリウム	1.0
セタノール	0.6
グリセリン	12.0
水	76.4

【0040】

実施例17 毛髪リンス剤	(%)
高分子ジメチルシリコーン(mm^2/s)	40.0
香料	適量
防腐剤	適量
臭化セチルトリメチルアンモニウム	3.5
水	38.5
グリセリン	28.0

実施例15～17の化粧料はいずれも透明性が高く、で室温で6ヶ月以上にわたって安定であった。

【0041】

【発明の効果】

油性成分を多量配合でき、広い温度範囲で安定な乳化系を与え、透明性の高い

特2000-128176

乳化化粧料。

【書類名】 要約書

【要約】

【構成】 (A) 親水性界面活性剤と (B) 油性成分とを含有し、それらの重量比が成分 (A) 1 に対して成分 (B) 10 以上であって、油滴の平均粒径が 0.01 ~ 0.2 μm である乳化化粧料。

【効果】 油性成分を多量配合でき、広い温度範囲で安定な乳化系を与え、透明性の高い乳化化粧料。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-128176
受付番号	50000537913
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成12年 4月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 4月27日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [00000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名 花王株式会社